

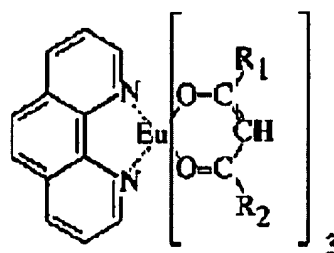
RED-LUMINESCENT ORGANIC EL ELEMENT

Patent number: JP10231479
Publication date: 1998-09-02
Inventor: MIYAMOTO HIROO; KAMIKAWA SHINKO
Applicant: OKI ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- **international:** C09K11/06; C09K11/06; (IPC1-7): C09K11/06
- **europaen:**
Application number: JP19970035014 19970219
Priority number(s): JP19970035014 19970219

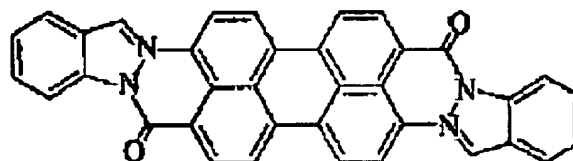
Report a data error here

Abstract of JP10231479

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an org. EL element which emits light in brilliant red with high color purity and luminance by using an Eu complex as the main component of a dopant for a luminescent substance in an org. luminescent layer and by incorporating a red-luminescent substance comprising an imidazole compd. into an org. electron transport layer. **SOLUTION:** This EL element at least comprises an anode, an org. luminescent layer, an org. electron transport layer, and a cathode and uses an Eu complex represented by formula I [wherein R1 is (substd.) 1-20C alkyl, cycloalkyl, alkoxy, aryl, etc.; and R2 is H, OH, (substd.) 1-20C alkyl, etc.] as the main component of a dopant for a luminescent substance in the luminescent layer. A hole blocking layer is formed between the luminescent layer and the electron transport layer, and a red-luminescent substance having an electron transport capability and a peak wavelength of 600nm or higher, pref. at least either an imidazole compd. represented by formula II or its deriv., is incorporated into the electron transport layer.



I



II

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-231479

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月2日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 K 11/06

識別記号

F I
C 0 9 K 11/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-35014

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月19日

(71) 出願人 000000295

沖電気工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号

(72) 発明者 宮本 裕生

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

(72) 発明者 上川 真弘

東京都港区虎ノ門1丁目7番12号 沖電気
工業株式会社内

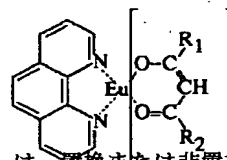
(74) 代理人 弁理士 大垣 幸

(54) 【発明の名称】 赤色発光有機EL素子

(57) 【要約】 (修正有)

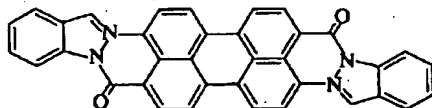
【課題】 鮮やかで、高輝度の赤色発光可能な、有機EL素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも陽極、有機発光層、有機電子輸送層および陰極を構成要素として含む有機EL素子において、有機発光層に、式(1)により表されるEu錯体を、発光物質のドーパントの主成分として用い、かつ、有機電子輸送層に、式(2)で表される、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボンビスベンゾイミダゾール(PTCIZ)を、ピーク波長が600nm以上であって、電子輸送性を有する赤色発光物質として用いる。



..... (1)

(R₁ は、置換または非置換の炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基またはアリール基を表し、R₂ は、水素またはヒドロキシ基、あるいは置換または非置換の炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。)

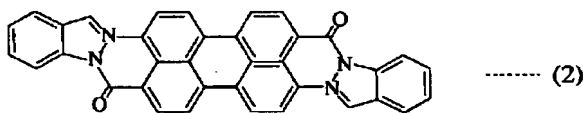
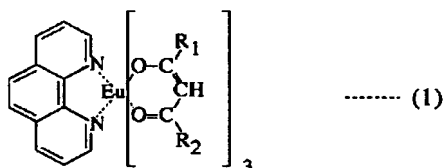


..... (2)

【特許請求の範囲】

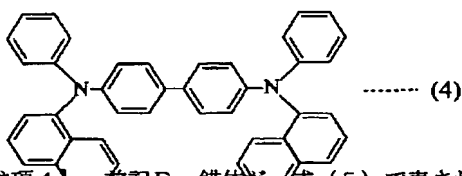
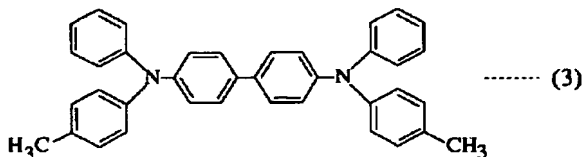
【請求項1】 少なくとも陽極、有機発光層、有機電子輸送層および、陰極を構成要素として含む有機EL素子において、式（1）で表されるEu錯体を、当該有機発光層における発光物質のドーパントの主成分として用いるとともに、当該有機電子輸送層に、電子輸送性を有する、ピーク波長が600nm以上の、赤色発光物質を含むことを特徴とする赤色発光有機EL素子。

【化1】



【請求項3】 前記有機発光層と前記有機電子輸送層との間に、ホールブロッキング層を設けるとともに、前記有機発光層の発光物質として、式（3）で表される、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンまたは、式（4）で表される、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを用いたことを特徴とする請求項1または2に記載の赤色発光有機EL素子。

【化3】



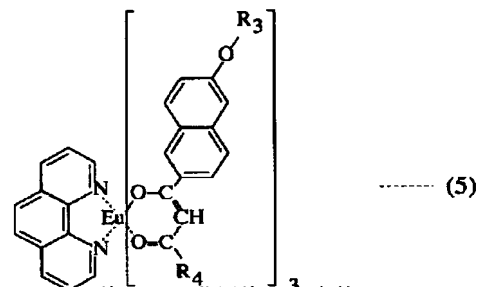
【請求項4】 前記Eu錯体を、式（5）で表されるアルコキシ基を有するEu錯体、式（6）で表されるフルオレン基を有するEu錯体、あるいは式（7）で表されるヘテロ環を有するEu錯体のうち、少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項目に記載の赤色発光有機EL素子。

【化4】

(R₁ は、置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基またはアリール基を表し、R₂ は、水素またはヒドロキシ基、あるいは置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。)

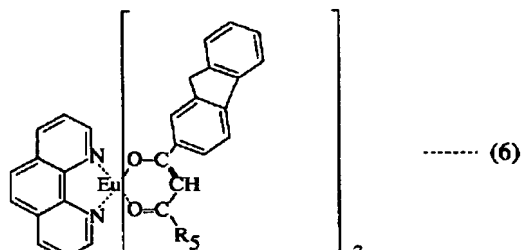
【請求項2】 前記有機電子輸送層に含まれる、電子輸送性を有する、ピーク波長が600nm以上の赤色発光物質が、式（2）で表されるイミダゾール化合物であることを特徴とする請求項1に記載の赤色発光有機EL素子。

【化2】



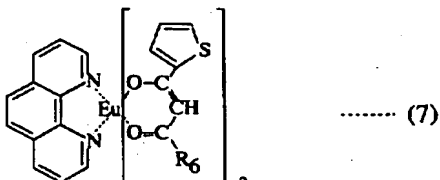
(R₃ は、置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基またはシクロアルキル基を表し、R₄ は、水素またはヒドロキシ基、あるいは置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。)

【化5】



(R₅ は、水素またはヒドロキシ基、あるいは置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。)

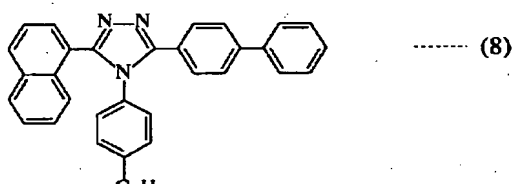
【化6】



(R₆ は、水素またはヒドロキシ基、あるいは置換または非置換の炭素数 1～20 のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。)

【請求項 5】 前記ホールブロッキング層に、式 (8) で表されるトリアゾール化合物を主成分として用いたことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の赤色発光有機 EL 素子。

【化 7】



【請求項 6】 前記陽極と前記有機発光層の間に、さらにホール輸送層を設けることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の赤色発光有機 EL 素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、エレクトロルミネッセンスを利用した有機発光素子（以下、有機 EL 素子）に関し、特に、EL 発光の色純度が高く、高輝度で、鮮やかな赤色発光をする有機 EL 素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 1963 年に、アントラセンの結晶に直流電場を印加すると発光する、いわゆるエレクトロルミネッセンス現象が観測されて以来、様々な観点から当該 EL 現象を示す有機 EL 素子材料およびそれを用いた有機 EL 素子の研究が行われてきており、1987 年には、T. W. Tang や S. A. Van Slyke により、蛍光性金属キレート錯体分子とホール輸送性ジアミン系分子の薄膜を積層させた構造により、低電圧直流駆動での高輝度発光を実現させている。

【0003】 ここで、従来の有機 EL 素子の構造としては、「有機 EL 素子開発戦略」（編集次世代表示デバイス研究会、1992 年、(株)サイエンスフォーラム刊行）に記載されているように、一般に、有機発光層が有機電子輸送層を兼ねた、陽極、有機ホール輸送層、有機発光層および陰極からなる二層構造-A 型、または、有機発光層が有機ホール輸送層を兼ねた、陽極、有機発光層、有機電子輸送層および陰極からなる二層構造-B 型、あるいは、有機ホール輸送層および有機電子輸送層がそれぞれ有機発光層とは独立して設けられた、陽極、有機ホール輸送層、有機発光層、有機電子輸送層および

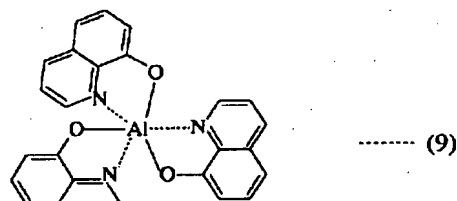
陰極からなる三層構造型であつて、適宜、これらの構造に併せてホールブロッキング層や電子ブロッキング層が、発光効率をさらに高めるために設けられているものである。

【0004】 そして、より具体的には、例えば二層構造-A 型では、陽極として、ガラス基板にスパッタリング法等で製膜された酸化インジウムスズ (ITO) 等の透明電極が用いられ、有機ホール輸送層には、銅フタロシアニン、1,1'-ビス-(4-N,N'-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサン、式 (3) で表される N,N'-ジフェニル-N,N'-(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン（以下、TPD）等のジアミン化合物およびその誘導体等が一般に用いられ、さらに有機発光層には、式 (9) で表されるトリス(8-キノリノール)アルミニウム（以下、Alq）等が用いられ、陰極には、マグネシウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム等の金属が用いられていた。

【0005】 そして、適宜、有機発光層における発光効率を高めるために、ドーパントとして、4-ジシアノメチレン-2-メチル-6-p-ジメチルアミノステリル-4H-ピランや、あるいはクマリン等が、有機発光層に、約 0.1～3 モル% の範囲で添加されて用いられていた。

【0006】

【化 8】



【0007】 そして、各種有機 EL 素子材料の改良、開発が行われており、特に、ホール輸送材料は研究がさかんであり、特公昭 34-10966、特開昭 58-65440 あるいは USP 5061569 等に、TPD を初めとして、種々のホール輸送材料が開示されている。

【0008】 また、有機 EL 素子材料の一環として、ドーパントの研究もなされており、特に、式 (7) で表されるヘテロ環を有する Eu 錯体は、「Jpn. J. Appl. Phys.」、vol. 34 (1995)、p. 1883～1887 に記載されているように、主に、陽極、有機ホール輸送層、有機発光層および陰極からなる二層構造-A 型の有機 EL 素子の有機発光層において、Alq 等の発光物質に対する、蒸着容易なドーパントとして研究されていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、従来の赤色発光の有機 EL 素子における有機電子輸送層の材料

としては、電子輸送性に優れ、一定の耐熱性を必要とする等の理由から、式(9)で表されるAlqが主として使用されてきたが、当該Alqは、有機発光層を透過したホールにより、波長500nm前後の緑色発光をしてしまい、本来の有機発光層における赤色発光の色純度を低下させ、鮮やかな赤色発光をさせることを困難としていた。

【0010】もちろん、前述したとおり、ホールブロッキング層を、有機発光層と有機電子輸送層との間に設けて、有機発光層を透過するホールの量を減少させて、赤色発光以外の発光を少なくしようとする試みもなされている。

【0011】しかしながら、ホールブロッキング層を設けても完全に、ホールを遮蔽することは困難であり、よって、有機電子輸送層における赤色発光以外の発光を防止することは困難であった。

【0012】また、従来の赤色発光の有機EL素子は、一般に、(1)発光輝度に乏しい、(2)有機EL素子の駆動に伴う発熱等のために、発光物質が劣化しやすいという問題も見られた。

【0013】そのため、各種有機EL素子材料の改良、開発が行われており、特に、ホール輸送材料は研究が進んでいるものの、その研究の中心は、「有機EL素子開発戦略」にも記載されているように、有機ホール輸送層におけるものであり、ホール輸送性能が高い材料を、有機発光層の発光物質としても使用する試みはほとんどなされていなかった。

【0014】また、発光物質に所定量添加されるドーパントの研究においても、当該ドーパントをホール輸送性能が高い物質と組み合わせ、有機発光層の発光物質に使用するという試みは、ほとんどなされていなかった。

【0015】すなわち、色純度が高く、鮮やかな赤色発光をすることが可能な赤色発光有機EL素子であって、しかも、高輝度で、耐久性のある赤色発光有機EL素子が望まれていた。

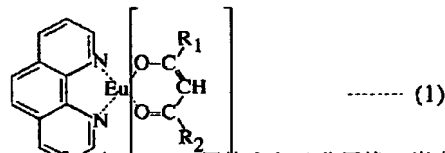
【0016】

【課題を解決するための手段】この発明によれば、少なくとも陽極、有機発光層、有機電子輸送層および、陰極

を構成要素として含む有機EL素子において、式(1)で表されるEu錯体を、当該有機発光層における発光物質のドーパントの主成分として用いるとともに、当該有機電子輸送層に、電子輸送性を有する、ピーク波長が600nm以上の、赤色発光物質を含むことを特徴とする。

【0017】

【化9】



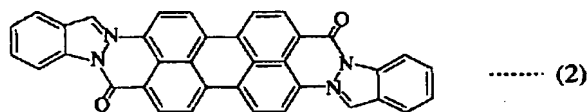
【0018】(R₁は、置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基またはアリール基を表し、R₂は、水素またはヒドロキシ基、あるいは置換または非置換の炭素数1～20のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。)

すなわち、この発明においては、式(1)で表されるEu錯体を、当該有機発光層における発光物質のドーパントの主成分として用いることにより、ピーク波長600nm以上の、高輝度で、しかも半値幅の狭い赤色発光が得られるためであり、さらに、有機電子輸送層に、電子輸送性を有する、ピーク波長が600nm以上の、赤色発光物を含むことにより、600nm未満の緑色発光や青色発光の混じりが無い、純度の高い、鮮明な赤色発光が得られるためである。

【0019】ここで、有機電子輸送層に含まれる、電子輸送性を有する、ピーク波長が600nm以上の赤色発光物質としては、種々のものが使用可能であるが、特に、好適には、式(2)で表される、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ビスベンゾイミダゾール(以下、PTCIZ)およびその誘導体を、双方またはいずれか一方を用いることである。

【0020】

【化10】



【0021】なぜならば、式(2)で表されるPTCIZおよびその誘導体は、620nm前後にピーク波長を有しており、仮に、一部のホールが、有機発光層において、電子と再結合せずに透過し、有機電子輸送層においてEL発光したとしても、赤色に発光するため、有機EL素子全体として、純度の高い、鮮明な赤色発光が得られるためである。PTCIZおよびその誘導体は、図4に示すように、蛍光スペクトルにおいて発光波長を、6

00～670nmの赤色領域に有しており、PTCIZが発光したとしても、結果として、この発明の有機EL素子は、赤色発光のみが外部に放射されると考えられるためである。

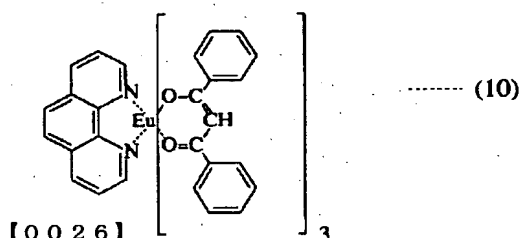
【0022】さらに、PTCIZおよびその誘導体は、電子輸送性に優れており、その他、耐熱性や耐酸化性も良好であるという利点があり、この発明の有機電子輸送層に使用される赤色発光物質として最適である。

【0023】なお、PTC12は、種々の公知の方法により作製することができるが、例えば、ペリレンテトラカルボン酸の無水物と、*o*-フェニレンジアミンとを、約190℃で、固相反応により、脱水縮合させることにより作製することが好適である。

【0024】一方、(1)で表されるEu錯体としても、例えば、式(10)で表される、ジケトンの両末端にベンゼン環を有するEu錯体も耐熱性が高い点で好適であるが、特に、式(5)で表されるアルコキシ基を有するEu錯体、式(6)で表されるフルオレン基を有するEu錯体、あるいは式(7)で表されるヘテロ環を有するEu錯体のうち、少なくとも1種であることが好適である。

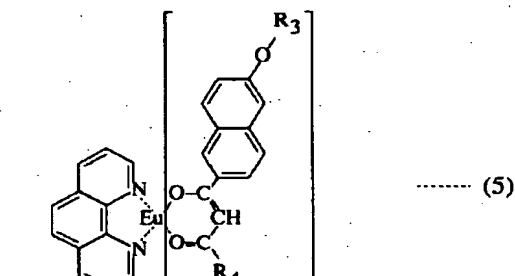
【0025】

【化11】



【0026】

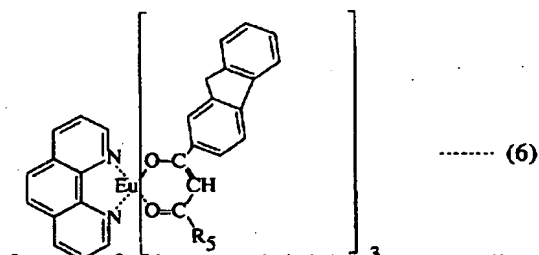
【化12】



【0027】(R₃は、置換または非置換の炭素数1~20のアルキル基またはシクロアルキル基を表し、R₄は、水素またはヒドロキシ基、あるいは置換または非置換の炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。)

【0028】

【化13】

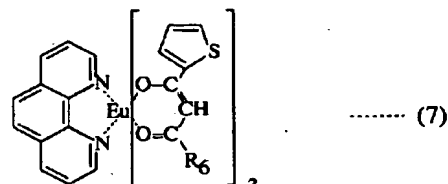


【0029】(R₅は、水素またはヒドロキシ基、あるいは置換または非置換の炭素数1~20のアルキル基、

シクロアルキル基またはアリール基を表す。)

【0030】

【化14】



【0031】(R₆は、水素またはヒドロキシ基、あるいは置換または非置換の炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。)

式(5)で表されるアルコキシナフチル基を有するEu錯体は、当該アルコキシナフチル基末端にさらに含まれる電子供与性の高いアルコキシ基が、β-ジケトンの炭素原子のパラ位に位置することにより、置換基R₄で吸引した電子を、直接の発光部位であるEuを介して、外部により強く押し出すことができるため、さらに強い電子供与性を示すことが可能となり、結果として高い蛍光強度が得られる点で、この発明に好適である。

【0032】なお、式(5)で表されるEu錯体のアルコキシナフチル基の好適例としては、置換または非置換のメトキシナフチル基、エトキシナフチル基、プロポキシナフチル基、ブトキシナフチル基、シクロプロポキシナフチル基、シクロブトキシナフチル基、ターシャリーブトキシナフチル基等であり、特に、メトキシナフチル基は、化学的にも安定であり、また、あまり嵩高く無いため、合成する際にも、障害になりづらいという利点があり、この発明に最適である。

【0033】また、この発明において、式(6)で表されるフルオレン基を有するEu錯体を使用することを好適とするのは、当該Eu錯体は、電子供与性の高いフルオレン基を、β-ジケトンの末端に位置して有しており、前述したアルコキシナフチル基と同様に置換基R₅で吸引した電子を、直接の発光部位であるEuを介して、外部により強く押し出すことができると考えられるためである。

【0034】さらに、式(7)で表されるヘテロ環を有するEu錯体は、アルコキシナフチル基やフルオレン基ほど電子供与性は高く無いものの、他のEu錯体の置換基と比較すれば、優れた電子供与性を有するヘテロ環を有しており、また従来から深く研究がなされており、入手が容易という利点もあるためである。

【0035】また、この発明において、式(1)で表されるEu錯体における置換基R₂、式(5)で表されるアルコキシ基を有するEu錯体の置換基R₄、式(6)で表されるフルオレン基を有するEu錯体の置換基R₅、あるいは式(7)で表されるヘテロ環を有するEu錯体の置換基R₆は、電子吸引性の高いものが好適である。

【0036】具体的な置換基としては、水素またはヒドロキシ基あるいは炭素数1～20の置換または非置換のメチル基、エチル基等のアルキル基、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルキル基または、ベンジル基、ナフチル基等のアリール基が好適に使用可能である。なぜならば、当該置換基により、電子を有効に吸引し、直接の発光部位であるEuを介して、電子供与性の高い置換基により強く押し出すことができると考えられるためである。

【0037】よって、電子供与性の高い置換基のうちでも、ハロゲン化アルキルは、より高い電子供与性を示す点で、この発明に好適であり、さらにハロゲン化アルキルの中でも、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 は、電子吸引力がより高い上に、あまり嵩高くなく、立体障害なく、一般的材料を用いて分子内への導入を容易に行える点から、この発明に最適である。

【0038】また、式(1)で表されるEu錯体は、フェナントロリン環を有していることが必要である。当該フェナントロリン環をEu錯体内に導入することにより、蒸発性を向上させることができ、真空蒸着法等により、有機EL素子の発光層における薄膜形成を容易に行えるためである。

【0039】ここで、フェナントロリン環は、形成する3つの環の両端の環が、少なくとも1つの窒素を有している複素環式芳香族環基であり、フェナントロリン環を形成する3つの環が、それぞれ、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基等のアルキル基、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルキル基、あるいはベンジル基、ナフチル基等のアリール基等の置換基を有する誘導体であることも可能である。

【0040】なお、この明細書で、Eu錯体と言うときは、当該Eu錯体の誘導体も含む広い意味であり、この発明においては、式(1)で表されるEu錯体の単独使用はもちろんのこと、当該Eu錯体の誘導体の単独使用、あるいは式(1)で表されるEu錯体と、当該Eu錯体の誘導体との混合使用も好適に可能である。

【0041】次に、この発明に使用される、式(1)で表されるEu錯体の好適な諸物性について説明する。まず、当該Eu錯体の蛍光強度について説明すると、一般に、有機EL素子の発光輝度は、発光物質やドーパントを初めとして、構成要素の材料等により大きくかわるが、発光物質やドーパントの単独の蛍光強度が高いものほど、当該材料を用いて有機EL素子を作製した場合にも、高い発光輝度が得られると言われている。

【0042】したがって、この発明に使用される、式(1)で表されるEu錯体の蛍光強度も値が高い程好適であるが、具体的には、赤色系の長波長である600～650nmの波長範囲において、式(7)で表されるヘテロ環を有するEu錯体の蛍光強度を基準として、少なくとも同等、より好適には5%以上、最適には、10～

100%高いことである。

【0043】なお、蛍光強度の測定方法としては、例えば、蛍光分光光度計を用いて、テトラヒドロフラン(THF)等の溶剤に対して、 $1 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ の濃度になるように対象となるEu錯体を溶解させて測定することが好適である。

【0044】また、この発明に使用される、式(1)で表されるEu錯体の融点については、示差熱走査型熱量計(DSC)等を用いて、融解ピークの位置から測定することができるが、例えば、100～500℃の範囲が好適である。その理由は、当該Eu錯体が、かかる温度範囲の融点を有すれば、有機EL素子における発光層の耐熱性が良好となり、一方で、当該Eu錯体が、容易に結晶化するおそれも少なくなり、さらには当該Eu錯体を用いて容易に真空蒸着を行うことができるためでもある。

【0045】よって、かかるバランスがより良好な観点から、この発明に使用される、式(1)で表されるEu錯体の融点としては、200～450℃の範囲がより好適である。

【0046】さらに、この発明に使用される、式(1)で表されるEu錯体の熱分解温度については、熱天秤計(TGA)等を用いて、質量が半減する温度として測定チャートから求めることができるが、例えば、200～500℃の範囲が好適である。その理由は、当該Eu錯体が、かかる範囲の熱分解温度を有すれば、有機EL素子における発光層の耐熱性が良好となり、また、当該Eu錯体を用いて容易に真空蒸着を行うことができるためである。

【0047】よって、かかるバランスがより良好な観点から、この発明に使用される、式(1)で表されるEu錯体の熱分解温度としては、300～450℃の範囲がより好適である。

【0048】次に、この発明に使用される、式(1)で表されるEu錯体の添加量について説明する。すなわち、当該Eu錯体の添加量としては、有機EL素子の輝度等を考慮して定めることが好適である。具体的な添加量としては、例えば、有機発光層に0.01～20モル%の範囲内で含まれることが好適である。その理由は、ドーパントとしての十分な添加効果が得られるとともに、一方でキャリア輸送能力の低下により、有機EL素子の輝度や寿命が低下したりするおそれが少ないためである。

【0049】よって、かかるバランスがより良好な観点から、式(1)で表されるEu錯体の添加量としては、0.1～10.0モル%、最適には、0.2～3.0モル%の範囲内とするのが良い。

【0050】なお、式(1)で表されるEu錯体の有機発光層における添加量は、当該Eu錯体と発光物質との蒸発速度比率を制御することにより、容易に調節するこ

とが可能である。

【0051】さらに、次に、この発明に使用される、式(1)で表されるEu錯体の合成例について説明する。但し、当該Eu錯体において、かかる合成方法に限定されることなく、種々の公知の合成方法をとることが可能である。

【0052】すなわち、この発明に使用される、式

(1)で表されるEu錯体の合成方法の一例として、例えば、2-アルコキシナフタレンとハロゲン化アセチルを、フリーデルクラフト反応を利用して反応させた後、クライゼン縮合反応を用いて、ハロゲン化アルキルカルボン酸エステルを付加させることにより、まず特定のβ-ジケトンを得て、それと、フェナントロリンとユーロピウム塩を反応させることにより、合成することが可能である。

【0053】また、あらかじめ、フルオレン基を有するβ-ジケトンやヘテロ環を有するβ-ジケトン入手して使用することにより、当該β-ジケトンと、フェナントロリンおよびユーロピウム塩を混合して反応させるだけで、所望のEu錯体を合成することができる点で好適である。

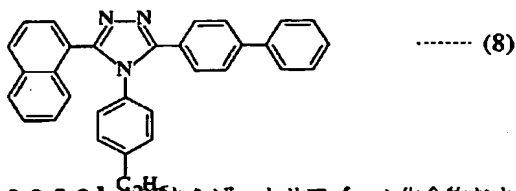
【0054】さらに、この発明の好適な態様としては、有機発光層と有機電子輸送層との間に、ホールブロッキング層を設けることである。

【0055】その理由は、当該ホールブロッキング層を設けることにより、有機発光層を透過するホールを可及的に少なくすることができ、本来の有機発光層の赤色発光を有効に利用することができるためであり、また、エネルギーギャップを埋めて、陰極から注入された電子の移動をより容易にするためである。

【0056】ここで、ホールブロッキング層の材料としては、イオン化ポテンシャルが大きくて、ホール移動度の小さい材料であれば好適に使用できるが、特に、式(8)で表されるトリアゾール化合物およびその誘導体の、双方またはいずれか一方を主成分として用いることが好適である。

【0057】

【化15】



【0058】なれば、トリアゾール化合物およびその誘導体は、イオン化ポテンシャルが、6.0 eV以上と高く、優れたホール遮効果が得られるためであり、また、当該化合物は、真空蒸着法等により、容易に薄膜形成ができ、有機EL素子材料として使い勝手が良好なためでもある。

【0059】そして、さらに、当該トリアゾール化合物およびその誘導体は、紫外線の吸収波長が、300~400 nm (3.1~4.1 eV) の範囲にあるため、エネルギーレベル的に、電子の移動性に対して、悪影響を与えるおそれが少ないためである。

【0060】ここで、この発明のホールブロッキング層の厚さは、ホールブロッキング効果や機械的強度、さらには、有機EL素子の内部抵抗の増加等を考慮して定めることが好適であるが、具体的には、例えば0.1~1000 nmの範囲内にすることが可能である。その理由は、当該厚さであれば、一定の機械的強度や、一定のホールブロッキング効果が得られるとともに、ホールブロッキング層に起因する有機EL素子の内部抵抗の増加もあまり問題とならないためである。

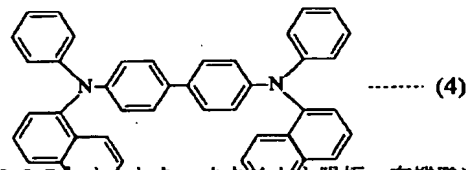
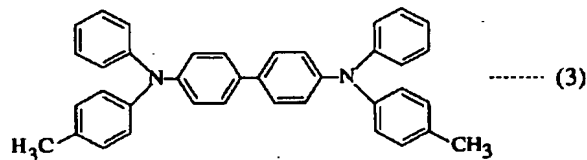
【0061】よって、かかるバランスがより良好であり、また、ホールブロッキング層の厚さの制御が容易なことから、当該ホールブロッキング層の厚さは、より好適には、1~100 nm、最適には、15 V未満の低電圧の印加により、100 cd/m²以上の高い輝度がより容易に得られやすいことから5~30 nmの範囲内とするのが良い。

【0062】なお、当該ホールブロッキング層の厚さは、真空蒸着法における、蒸着時間や蒸着速度等を制御することにより、容易に調整することが可能である。

【0063】また、この発明のさらに好適な態様としては、前述したとおり、有機発光層と有機電子輸送層との間に、ホールブロッキング層を設け、式(1)で表されるEu錯体を発光物質のドーパントの主成分として用いるとともに、有機発光層の発光物質として、式(3)で表される、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (以下、TPD) または、式(4)で表される、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン (以下、NPD) を用いることである。

【0064】

【化16】



【0065】すなわち、少なくとも陽極、有機発光層、

ホールブロッキング層、有機電子輸送層および、陰極を構成要素として含む有機EL素子において、当該有機発光層の発光物質として、TPDまたはNPDを用い、かつ、式（１）で表されるEu錯体をドーパントの主成分として用い、さらに有機電子輸送層に、前述した波長600nm以上の赤色発光材料を用いることである。

【0066】なぜならば、かかるTPDおよびNPDは、（１）イオン化ポテンシャルが小さく、かつホール輸送性が高く、（２）その一方、ホールブロッキング層を設けることにより、ホールの移動性を比較的容易に制御でき、（３）特定のEu錯体をドーパントとして使用することにより、ピーク波長が600nm以上の、高輝度の赤色発光が可能となり、（４）さらには、ガラス転移点が高く、耐熱性に優れており、この発明の有機EL素子の発光物質として最適なためである。

【0067】なお、この発明に用いられるTPDおよびNPDは、それぞれの誘導体を含む広い意味であり、よって、この明細書でTPDおよびNPDという時は、それぞれの単独使用はもちろんのこと、それぞれの誘導体の単独使用あるいは、TPDまたはNPDと、それぞれの誘導体との混合使用をも意味するものである。

【0068】また、TPDおよびNPDの誘導体とは、より具体的に言えば、分子内に含まれるベンゼン環またはナフタレン環に存在する少なくとも1つの水素が、ヒドロキシ基、メチル、エチル、ハロゲン化メチル等のアルキル基、シクロペンタン、シクロヘキサン等のシクロアルキル基あるいは、ベンゼン環、ナフタレン環等のアリール基等により置換されたものをいい、各種誘導体がこの発明の使用に好適である。

【0069】ここで、この発明に用いられるTPDおよびNPDの、好適な諸物性について説明する。まず、TPDのガラス転移点については、当該構造から基本的に定まるものであるが、分子量分布、添加物や不純物の含有量等により調整することができ、60～200℃の範囲内であることが好適である。その理由は、TPDのガラス転移点がかかる範囲にあれば、耐熱性が良好であるばかりか、真空蒸着法等により、容易にTPDの薄膜形成が可能のためである。

【0070】また、TPDのイオン化ポテンシャルについても、当該構造から基本的に定まるものであるが、5.0～5.8eVの範囲内であることが好適である。その理由は、TPDのイオン化ポテンシャルがかかる範囲にあれば、陽極を介して、優れたホールの注入効率が得られるためである。

【0071】そして、同様に、NPDのガラス転移点についても、当該構造から基本的に定まるものであるが、分子量分布、添加物や不純物の含有量等により調整することができ、90～200℃の範囲内であることが好適である。その理由は、NPDのガラス転移点がかかる範囲にあれば、特定のEu錯体をドーパントとして組み合

わせることを条件に、良好な耐熱性が得られるばかりか、真空蒸着法等により、容易にNPDの薄膜形成が可能のためである。

【0072】また、NPDのイオン化ポテンシャルについては、5.0～5.8eVの範囲内であることが好適である。その理由は、NPDのイオン化ポテンシャルがかかる範囲にあれば、TPDと同じく、陽極を介して、優れたホールの注入効率が得られるためである。

【0073】その他、この発明で用いられるTPDおよびNPD、さらにはそれらの誘導体の合成方法については、特に限定されるものではないが、例えば、ウルマン（Ullmann）反応を用いて、ハロゲン化アリールとアリールアミンから、容易に製造することが可能である。なお、式（３）および式（４）で表されるTPDおよびNPDが合成されているか否かは、赤外分光光度計やNMRを用いて、容易に確認することが可能である。

【0074】次に、この発明における有機EL素子の、他の構成要素の態様について簡単に説明する。まず、有機発光層は、陽極から注入されたホールと、陰極から注入された電子とが再結合して発するエネルギーにより、発光物質を励起して発光させる機能を有するものである。よって、かかる有機発光層の厚さも、高い発光輝度を示すか否かの観点から、定めることが好適であるが、一方で、耐久性の高い有機EL素子を得るために、有機EL素子の内部抵抗の増加や有機発光層の機械的耐久性等も考慮する必要がある。

【0075】そして、より具体的な有機発光層の厚さは、例えば10～1000nmの範囲内が好適である。その理由は、かかる範囲内であればホールと電子の再結合エネルギーが電極に吸収される割合が少なくなり、また、有機発光層の膜厚の増加に伴う有機EL素子の内部抵抗値の増加もあまり問題とならないためであり、さらには、一定の有機発光層の機械的耐久性も得られるためである。よって、かかるバランスがより好適な観点から、有機発光層の厚さは、より好適には、20～100nmの範囲内である。

【0076】なお、有機発光層に使用される材料が、ホール輸送性も有する場合には、一般に、有機EL素子に有機ホール輸送層を別途設ける必要はない。そして、この発明に好適に用いられる、NPDおよびTPDは、前述したように、発光物質としての機能のほかに、優れたホール輸送性を有しており、この発明の有機EL素子において、有機ホール輸送層を設けることは必ずしも必須要件ではなく、逆に、この発明は、有機ホール輸送層を省略したり、あるいは可及的に薄くすることにより、製造を容易にしたり、あるいは有機EL素子の内部抵抗を減少させることができるという利点を有している。

【0077】但し、陽極からのホールを、有機発光層にさらに効率良く導入したい場合、あるいは当該有機発光層に、ホール輸送性を有しないか、あるいはホール輸送

性に乏しい発光物質を、NPDと混合して使用する場合には、図2に示すように、陽極と有機発光層との間に、厚さ1~1000nm、より好適には5~100nmの有機ホール輸送層を設けることも、ホール輸送性の調節のために好適である。

【0078】次に、この発明における有機EL素子の有機電子輸送層について説明する。すなわち、有機電子輸送層は、陰極から注入された電子を、有機発光層に伝達する機能を有するものとし、前述したとおり、この発明においては、電子輸送性を有する、ピーク波長が600nm以上の赤色系発光物質を用いることを要件としている。但し、この発明の目的を逸脱しない範囲で、所定量の金属キレート化合物、多環縮合炭化水素、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、ペリレン系化合物等を、ピーク波長600nm以上の赤色系発光物質と混合して使用することも好適である。

【0079】また、当該有機電子輸送層の厚さは、赤色発光強度、電子輸送性、有機EL素子の内部抵抗の増加および機械的強度等を考慮して定めることが好適であるが、具体的に、例えば10~1000nmの範囲内が好適である。その理由は、当該厚さであれば、一定の電子輸送性および薄膜の機械的強度が得られるとともに、有機電子輸送層に起因する有機EL素子の内部抵抗の増加もあまり問題とならないためである。

【0080】よって、かかるバランスがより良好であり、また有機電子輸送層の厚さの制御が容易なことから、より好適には、15~500nm、最適には、20~100nmの範囲内とするのが良い。

【0081】なお、当該有機電子輸送層の厚さは、真空蒸着法における、蒸着時間や蒸着速度等を制御することにより、容易に調整することが可能である。

【0082】次に、この発明の有機EL素子における、電極（陽極と陰極）について説明する。すなわち、陽極は、電圧を外部から印加することによりホールを注入する機能を有する。そのため、陽極材料としては、仕事関数の大きな（概ね4.0eV以上）金属や電気伝導性材料を用いることができる。具体的には、酸化インジウムスズ（ITO）、SnO₂、ZnOなどの透明酸化物材料が、または金等の金属が好適である。

【0083】なお、一般に、有機EL素子においては陽極側に発光させるため、陽極の材料としては、可視光域の光透過率が優れている点から、透明酸化物導電材料の使用が好適である。但し、金等の金属を用いる場合には、EL光の透過を良くするために膜厚を、10~40nmの範囲内の半透明薄膜とすることが望ましい。

【0084】一方、陰極は、有機発光層および有機ホール輸送層への電子の注入効率が優れている点から、仕事関数の小さい（概ね4.0eV以下）金属や合金が好適である。そして、陰極材料として、より具体的には、マグネシウム、インジウム、アルミニウム等の金属あるい

はマグネシウムとアルミニウム、マグネシウムとインジウム、あるいはアルミニウムとリチウム等の合金が使用に好適である。特に、マグネシウムは、電子の注入効率が優れているとともに、安価で、化学的に安定な点で、この発明の陰極材料として最適である。

【0085】

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施の形態について、図1および2を用いて、より具体的に説明する。

【0086】図1は、この発明における、二層構造-B型の有機EL素子の一例である。ガラス基板10の上に、酸化インジウムスズ（ITO）等がスパッタリング等により積層されて陽極12として形成されており、その上に、TPDまたはNPDおよび式（1）で表されるEu錯体からなる有機発光層14、ホールブロッキング層16、電子輸送性を有する、ピーク波長が600nm以上の赤色発光材料からなる有機電子輸送層18および陰極20が、順次蒸着等により積層されている。そして、陽極12と陰極20が電源22に接続されて、有機EL素子100が構成されている。

【0087】かかる有機EL素子100の構成によれば、まず、電源22により所定の電圧が電極に印加されることにより、陽極12には、ホールが注入され、そして、注入されたホールは速やかに有機発光層14へと移動する。その際、ホールは、この発明に用いられたTPDまたはNPDの優れたホール輸送性により、有機発光層14を透過しようとするが、ホールブロッキング層16により有効に遮蔽されて、ほとんどが有機発光層14内にとどまることになる。

【0088】一方、電源22から、陰極20に電子が注入され、それから当該電子は、有機電子輸送層18およびホールブロッキング層16を介して、有機発光層14へと移動する。

【0089】そして、当該電子は、有機発光層14において、ホールブロッキング層16により遮蔽されて、有機発光層14にとどまったホールと再結合し、当該再結合のエネルギーにより、発光物質であるTPDまたはNPDを励起させ、さらには、当該TPDまたはNPDの励起されたエネルギーが、式（1）で表されるEu錯体へ移り、有機EL素子100は、ピーク波長が600nm以上の、赤色系の高輝度のEL発光をする。

【0090】さらに、有機発光層14において電子と再結合せず、さらにはホールブロッキング層16を透過して、有機電子輸送層18に到達したホールが一部あったとしても、そこで、当該ホールは、陰極から注入された電子と再結合することにより、有機電子輸送層18の赤色発光材料を励起させて、波長600nm以上の赤色発光をすることができる。

【0091】よって、この発明の有機EL素子100は、有機発光層14の高輝度のEL発光と有機電子輸送層18の赤色発光材料の赤色発光とが合わさって、鮮や

かな赤色発光をするものである。そして、この発明の有機EL素子100は、有機発光層14に、式(1)で表されるEu錯体をドーブしたTPDまたはNPDを用いているため、耐熱性に優れており、高輝度で、鮮やかな赤色のEL発光が持続する。

【0092】また、図2は、有機ホール輸送層24を設けた、三層構造型の有機EL素子の一例である。ガラス基板10の上に、酸化インジウムスズ(ITO)等がスパッタリング等により積層されて陽極12として形成されており、その上に、有機ホール輸送層24、有機発光層14、ホールブロッキング層16、有機電子輸送層18および陰極20が、順次蒸着等により積層されている。そして、陽極12と陰極20が電源22に接続されて、有機EL素子200が構成されている。

【0093】かかる有機EL素子200の構成によれば、まず、電源22により所定の電圧が電極に印加されることにより、陽極12には、ホールが注入される。それから、注入されたホールは、有機ホール輸送層24を介して、より速く、より効率良く有機発光層14へと移動する。そして、有機発光層14に用いられたTPDまたはNPDの優れたホール輸送性により、ホールはさらに有機発光層14を透過しようとするが、ホールブロッキング層16により有効に遮蔽されて、ほとんどが有機発光層14内にとどまることになる。

【0094】一方、陰極20には、電源22から電子が注入され、それから当該電子は、有機電子輸送層18およびホールブロッキング層16を介して、有機発光層14へと移動する。そして、当該電子は、有機発光層14において、有機発光層14内にとどまったホールと再結合し、当該再結合のエネルギーにより、発光物質であるTPDまたはNPDを励起させ、さらに当該励起されたTPDまたはNPDのエネルギーが式(1)で表されるEu錯体に移り、ピーク波長が600nm以上の、赤色系の高輝度のEL発光をする。

【0095】そして、有機発光層14において電子と再結合せず、さらにはホールブロッキング層16を透過して、有機電子輸送層18に到達したホールが一部あったとしても、そこで、当該ホールは、陰極から注入された電子と再結合することにより、有機電子輸送層18の赤色発光材料を励起させて、波長600nm以上の赤色発光をすることができる。

【0096】よって、この発明の有機EL素子200は、有機発光層14の高輝度のEL発光と、有機電子輸送層18の赤色発光材料の赤色発光とが合わさって、鮮やかな赤色発光をするものである。

【0097】そして、この発明の有機EL素子200は、有機発光層14に、式(1)で表されるEu錯体をドーブしたTPDまたはNPDを用いているため、耐熱性に優れており、高輝度で、鮮やかな赤色のEL発光が持続する。

【0098】

【実施例】この発明を、さらに実施例を用いて詳細に説明する。

【0099】(実施例1)陽極として、厚さ200nmになるように、酸化インジウムスズ(ITO)を、ガラス基板にスパッタリングしたものをを用い、当該ガラス基板を、アセトンおよび2-プロパノールを用いて順次洗浄した後、真空蒸着法を用いて、蒸着速度比率約5:1で、有機発光層としてTPDおよび式(10)で表されるEu錯体を50nm(Eu錯体の添加量約10モル%)の厚さに積層した。

【0100】それから、その上に、ホールブロッキング層として、式(8)で表されるトリアゾール化合物を15nmの厚さに積層し、さらに順次、有機電子輸送層として、厚さ30nmの、式(2)で表される3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸ビスベンゾイミダゾール(PTCIZ)、陰極として、厚さ150nmのマグネシウムを、それぞれ真空蒸着法を用いて積層し、図1に示す二層構造-B型の有機EL素子を得た。

【0101】そして、当該有機EL素子に、電源を用いて15Vの電圧を印加したところ、高輝度で、鮮やかな赤色発光をすることが確認された。また、15Vの電圧印加を続けたところ、10時間以上経過後も、顕著な輝度の低下は見られなかった。

【0102】一方、蛍光分光光度計を用いて、当該有機EL素子の15Vの電圧印加時の発光スペクトルを調べた。その結果を、図3に示す。なお、測定データは、横軸に波長(nm)をとり、縦軸には、発光強度(任意単位)をとって示してある。

【0103】この実験結果から明らかなように、当該有機EL素子の発光スペクトルは、波長ピークを、615nm付近に有し、半値幅も、分解能が10nmのスリットを用いた場合でも、20nm以下とかなり狭い値が得られた。なお、分解能が1.5nmのスリットを用いた場合には、半値幅は、3nm以下になることも、別途確認された。

【0104】その他、実施例1に使用したPTCIZ自身の蛍光強度も、別途測定しておいた。その結果を、図4に示す。なお、測定データは、横軸に波長(nm)をとり、縦軸には、発光強度(任意単位)をとって示してある。この実験結果から明らかなように、発光スペクトルは、半値幅は弱冠広いものの、波長ピークを、620nm付近に有していることが確認された。

【0105】(実施例2)実施例1において、20nmの厚さの、NPDからなる有機ホール輸送層を、陽極と有機発光層との間に設け、有機発光層に、NPDと式(7)で表されるEu錯体を、蒸着速度比率約5:1で、真空蒸着し、厚さ30nm(Eu錯体の添加量約10モル%)の有機発光層としたほかは、実施例1と同様に有機EL素子を作製し、評価した。

【0106】その結果、当該有機EL素子は、波長ピークを615nm付近に有する、高輝度で、鮮やかな赤色発光をすることが確認された。また、15Vの電圧印加を続けたところ、100時間以上経過後も、顕著な輝度の低下は見られず、実施例1よりも、耐久性が高いことが確認された。この理由は、主に、有機発光層に用いたNPDが、実施例1で用いたTPDよりも、ガラス転移点が高く、耐熱性、耐酸化性がより良好なためと考えられる。

【0107】（比較例1）実施例1において、PTCIZを用いた代わりに、Alqを用いたほかは、実施例1と同様の有機EL素子を作製し、評価した。

【0108】その結果、図5に示すように、当該有機EL素子は、赤色と緑色の発光が混在したEL発光を示した。

【0109】これは、ホールブロック層で遮蔽しきれなかったホールが、Alq中で、再結合し、発光したためと考えられる。

【0110】（比較例2）実施例1において、式(7)で表されるEu錯体を、有機発光層の発光物質のドーパントとして使用しなかったほかは、実施例1と同様の有機EL素子を作製し、評価した。

【0111】その結果、当該有機EL素子は、まったく赤色系のEL発光をすることがなかった。

【0112】

【発明の効果】有機発光層に、式(1)で表されるEu錯体をドーパントした発光物質を用い、さらに、有機電子輸送層に、電子輸送性を有する、ピーク波長が600nm以上の赤色発光物質、例えばPTCIZを用いた、

この発明の有機EL素子は、

(1) 色純度が高く、鮮やかで、高輝度の赤色発光を示すことができた。

【0113】(2) また、発光物質にTPDやNPDを用いた場合には、有機EL素子の発熱により劣化することなく、時間の経過とともに、発光輝度が顕著に低下することはなかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の有機EL素子の構成例（二層構造-B型）を示す図である。

【図2】この発明の有機EL素子の構成例（三層構造型）を示す図である。

【図3】実施例1に示す有機EL素子の、EL発光スペクトルを示す図である。

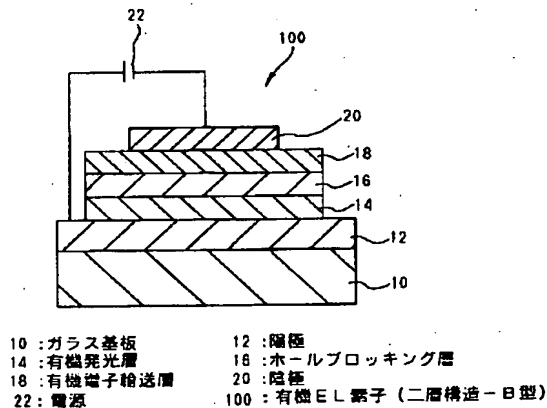
【図4】PTCIZの蛍光強度を測定した際の発光（蛍光）スペクトルを示す図である。

【図5】比較例1に示す有機EL素子の、EL発光スペクトルを示す図である。

【符号の説明】

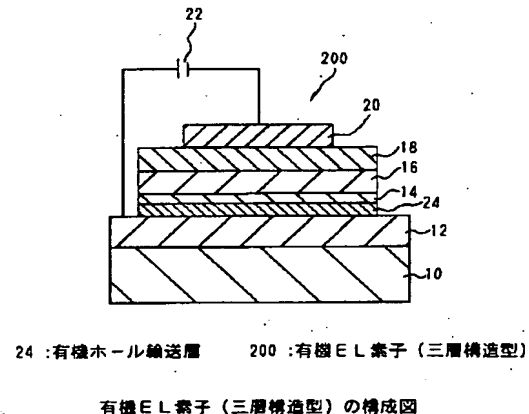
- 10：ガラス基板
- 12：陽極
- 14：有機発光層
- 16：ホールブロッキング層
- 18：有機電子輸送層
- 20：陰極
- 22：電源
- 24：有機ホール輸送層
- 100、200：有機EL素子

【図1】

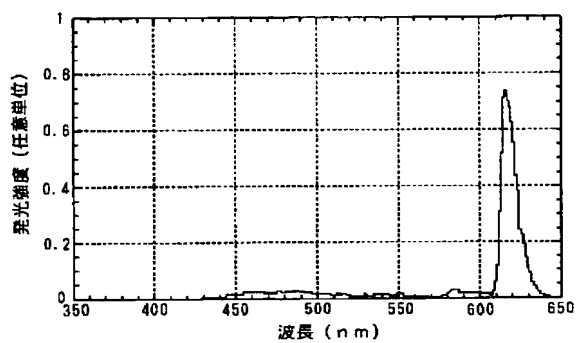


有機EL素子（二層構造-B型）の構成図

【図2】

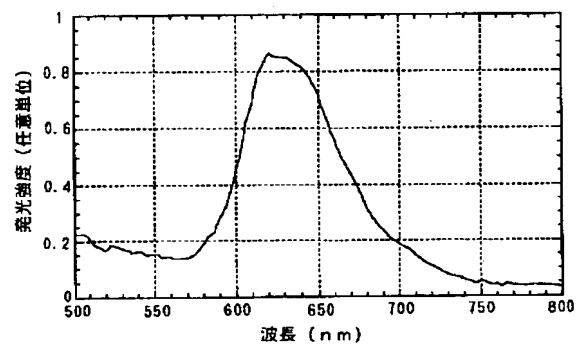


【図3】



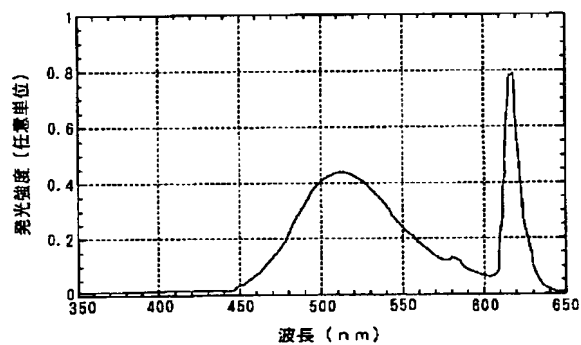
実施例1の有機EL素子のEL発光スペクトル

【図4】



PTCIzの蛍光スペクトル

【図5】



比較例1の有機EL素子のEL発光スペクトル

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)